(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

庁内整理番号

(11)特許出願公開番号

特開平7-90246

(43)公開日 平成7年(1995)4月4日

(51) Int.Cl.6

識別配号

FI

技術表示箇所

C09K 3/00 A 2 3 L 1/05 103 L

A 2 3 L 1/04

審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 14 頁)

(21)出願番号

特願平5-318749

(22)出願日

平成5年(1993)12月17日

(31)優先権主張番号 9226392:0

(32)優先日

1992年12月18日

(33)優先権主張国

イギリス (GB)

(71)出願人 591002005

シー・ピー・シー・インターナショナル・

インコーポレイテッド

アメリカ合衆国、ニユー・ジヤージー州、

エングルウッド・クリフス、インターナシ

ヨナル・プラザ(番地なし)

(72)発明者 ロパート・ジエイムズ・ハート

(74)代理人 弁理士 江崎 光史 (外3名)

イギリス国、ウエスト・サックセス・アー

ル・エイチ12・5 ティー・エル、ホース

ハム、サッチヤーズ・クローズ、29

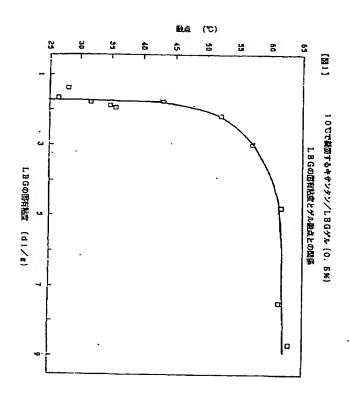
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲル化剤

(57)【要約】

【目的】 植物起源の可逆的ゲル化剤でしかもゼラチン に匹敵する低い融点を有し、従って口中融解性を示すゲ ル化した成品を形成するものを提供する。

【構成】 ローカストビーンガムと、及び水溶液中でロ 一カストビーンガムとともにゲルを形成することのでき る多糖類又は多糖類混合物とよりなる組成物を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 解重合されたローカストビーンガムと、 及び水性溶液中でローカストビーンガムとともにゲルを 形成することのできる多糖類又は多糖類混合物とを含む ゲル化剤組成物。

【請求項2】 多糖類がキサンタンガムである、請求項1のゲル化剤組成物。

【請求項3】 多糖類が κ – カラジーナンである、請求項1のゲル化剤組成物。

【請求項4】 解重合されたローカストビーンガムが 1. Od!/gから3. Od!/gまでの固有粘度を有する、請求項1ないし3のいずれかのゲル化剤組成物。

【請求項5】 解重合されたローカストビーンガムが 1.3 d l / gから2.3 d l / gまでの固有粘度を有する、請求項1ないし4のいずれかのゲル化剤組成物。

【請求項6】 解重合されたローカストビーンガムの多糖類に対する重量比が4:1から1:4までである、請求項1ないし5のいずれかのゲル化剤組成物。

【請求項7】 解重合されたローカストビーンガムの多糖類に対する重量比が2:1から1:2までである、請求項1ないし6のいずれかのゲル化剤組成物。

【請求項8】 ゲル化剤組成物を製造する方法において、下記(i) ローカストビーンガムを解重合し、そして(ii) 上記段階(i)の解重合されたローカストビーンガムを、水性溶液中でローカストビーンガムとともにゲルを形成することのできる多糖類又は多糖類混合物に加える各行程段階を含む方法。

【請求項9】 段階(i)を酵素反応的に実施する、請求項8の方法。

【請求項10】 段階(i)を化学的な、又は物理的なポリマー裂断反応により実施する、請求項8の方法。

【請求項11】 請求項1ないし7のいずれかのゲル化 剤組成物を含む可食性成品。

【請求項12】 ゲル化剤が0.3重量%から1.3重量%までの濃度で存在する、請求項11の可食性成品。

【請求項13】 その食品がゲル化しており、そしてこのゲルが10℃と45℃との間において融解する、請求項11又は12の可食性成品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】種々のゲル化剤が多くの目的で食品において用いられている。例えば食卓用のゼリーやデザート類、菓子用のゼリー及びジャム類のような日常的なゲル化食品に加えて、ゲル化剤はまた食肉成品において、また例えばサラダドレッシング等の中でエマルジョンの安定化のためにも利用されている。

【0002】2つの主要な型の食品ゲルが存在するが、 それらは、冷却に際して可逆的に凝固するするもの及び 加熱に際して非可逆的に凝固するものである。前者は主 として例えばカラジーナンのような多糖類ゲル化剤に基 づくが、一方後者は典型的には例えば卵白のような蛋白質を含む。ゼラチンは蛋白質の混合物よりなるけれども、これはその挙動が多糖類のそれに、より類似している点で特別なゲル化剤の1つである。すなわちゼラチン溶液は冷却すれば凝固してゲルとなり、そしてそれらは加熱に際して再び融解することができる。

【0003】本発明は冷却に際して可逆的に凝固するゲルに関する。

[0004]

【従来の技術】食品製造工業において或る領域のゲル化 剤を使用することができ、そしてそれぞれの用途に対して適したゲル化剤の選択はいくつもの因子に依存する。種々のゲル化剤は価格、入手可能性及び使用量において異なり、そしてまたそれらを使用できる条件において食品の型も異なっており、従ってそれらが適しているであろう食品の型も異なっている。例えば天然柑橘類ペクチン(の型も異なっている。例えば天然柑橘類ペクチン(高濃度の砂糖の存在のもとで透明なゲルを形成し、従ってジャムやクルーツゼリーにおいて利用されている。低メトキシペクチンはカルシウムイオンの存在のもとでゲルにすることができ、そして砂糖の存在を必要とせず、従ってこれは低カロリー成品において用いるのに適している。

【0005】種々のゲル化剤のこのような多様性にもかかわらず、ゼラチンはその融解挙動のためにユニークである。ゼラチンゲルは体温(37℃)よりも低い約30℃-35℃において融解する。このようにゼラチンゲルは口中で融解し、そしてこの性質は改善された風味の発揮及び舌ざわりの示唆を含んでいる。下に若干の多糖類型ゲルのおおよその融解特性をあげる。

【0006】多糖類型ゲルの融解特性

ゲル化剤	融解温度(℃)
コーンスターチ	9 5
κ -カラジーナン	6 5
アルギン酸塩	100
低メトキシペクチン	6 5
ゼラチン	30 - 35

[0007]

【発明が解決しようとする課題】ゼラチンのもう一つの 異常な性質はこれが植物や海藻類から、或いは微生物発 酵からではなくて動物起源(通常骨又は皮)から導かれ たものであると言うことである。食品に使用するには 東自主義者には受け入れられない。更に、或るる ができず、そしてゼラチン源が非豚性であること とができず、そしてゼラチン源が非豚性であることが できなれていないときはいかなるゼラチン合品 といるであろう。ゼラチンはまた高価な成品であり、それ と であるう。ゼラチンはまた高価な成品でより と である。 であるう。 ゼラチンゲルと類似した融解特性を有する がれたもので あって、かつ低い使用濃度でゲルを形成することができ あって、かつ低い使用濃度でゲルを形成することができ るような、ゼラチンと同じゲル化特性を有するゲル化剤 を求める要求が存在する。

【0008】キサンタンはパクテリアXanthomo nas campestrisの培養によって形成され る高分子量多糖類である。その水溶液中での高い粘度は 食品工業において特に種々のエマルジョンの安定化のた めに、また油脂工業において掘穿泥水を作るのに用いら れる。キサンタンの溶液は剪断速度ゼロにおいて或る降 伏応力を有するけれどもそれら溶液はこの降伏応力を超 えたときに粘稠液体として流れ出し、すなわちそれらは 真のゲルは形成しない。キサンタンはβ-1,4-結合 したグルコース残基を含むセルローズ性骨格を有する。 各グルコース繰り返し単位にトリサッカリド側鎖が結合 しており、このものはマンノース、グルクロン酸及びも う一つのマンノース残基を含んでいる。最初のマンノー スはアシル化されているけれどもそれら側鎖の末端マン ノース残基の約半分はピルベート置換基を含んでいる。 食品級のキサンタンのピルベート含有量は米国及びEC においてその法律的定義の1部をなしている。

【0010】しかしながらLBGは他の或る多糖類と相互作用して種々の有用な相乗作用効果をもたらす。すなわち食品工業においてゲル化剤として用いられている海藻の多糖類、κーカラジーナン及び寒天はLBGと混合したときに、より強いゲルを形成する。カラジーナンの50%をLBGで置き換えると、より弾性的な口ざわりの、より強いゲルがもたらされ、そしてκーカラジーナンとLBGとの、その時々の相対的な価格に依存して大きな経費節減をもたらし得る。

【0011】LBGはまたキサンタンとも相互作用する。それら各多糖類のいずれもそれ自身ではゲル化しないけれども、この場合に両者の混合物は強いゴム状のゲルを形成する。ここでも、LBGと混合したときにゲル化することが、米国において食品級キサンタンの法律的定義の1部をなしている。この相互作用、すなわちその混合物のゲル化には、LBGガラクトマンナンの置換されていない(すなわちガラクトースのない)領域がキサンタンのセルローズ骨格とそれ自身整列して3次元的なり出すことが含まれると信じられている〔Dea等、1972:McCleary、(1979)〕。しかしながらキサンタン/LBGゲルはゼラ

チンゲルの融解温度をはるかに超える融解温度を有し、 そして典型的には、キサンタンを産生する微生物である

Xanthomonas campestris を 処理してキサンタンを得るための方法に依存して50-60℃の範囲である。このキサンタン/LBGを用いて 作られたゲルは不快なゴム様の弾性的な口触りを有して いる。

【 O O 1 2 】他の種々の多糖類の混合物が水溶液中でゲルを生ずることが知られている。そのような混合物の例はアルギン酸塩とペクチンとの混合物及びこんにゃくマンナンと寒天、 κーカラジーナン又はキサンタンとの混合物を含む。しかしながらキサンタン/ L B G ゲルの場合のように得られたゲルの融解温度はゼラチンゲルのそれよりも著しく高温度であり、従ってそれらはいわゆる口中融解ゲルの形成には使用することができない。

【0013】ゲル化剤(又は濃厚化剤)として使用するための多糖類(又はゼラチン)の製造において一般にそれに含まれる各重合体の高い分子量をできるだけ保存するために多大の努力がなされる。このような重合体の分子の大きさの減少は一般にその得られるゲルの強度の

(又は濃厚化剤の場合は得られる粘度の)劣化を来し、 そしてその結果、市場価値の損失をもたらす。しかしな がら本発明者等は、或る種の多糖類系においては分子の 大きさを減少させることによってその得られたゲルの強 度の低下が存在するばかりでなく、驚くべきことにその 生じたゲルの融点の低下が達成されることを見出した。 その上にこの分子の大きさの減少はまたそのゲルの弾性 の好ましい低下をももたらす。

[0014]

【課題を解決するための手段】従って本発明によればゼラチンゲルと類似のゲル強度及び弾性を含み、望ましい口中融解性を有するゲルを作り出すことのできる、産業上有用な多糖類ゲル化剤が得られる。

【0015】従って本発明は、解重合されたローカストビーンガムと、及び水性溶液中でローカストビーンガムとともにゲルを形成することのできる多糖類又は多糖類混合物とを含むゲル化剤組成物を提供するものである。

【0016】本発明はまた、本発明のゲル化剤組成物を含む可食性成品をも提供するものである。そのゲル化剤組成物は可食性成品中で1.5重量%まで(例えば0.3ないし1.3重量%)の量で存在することができる。好ましくはその食品成品はゲル化したときに0℃から45℃まで(例えば10℃から45℃まで)の温度において融解するのがよく、より好ましくは10℃から40℃まで(例えば25ないし35℃)の温度で融解するのがよい。

【 O O 1 7 】更に別なアスペクトにおいて本発明は、ゲル化剤組成物を作る方法を提供するものであり、これは下記の行程段階、すなわち(i) ローカストビーンガムを解重合し、そして(ii) 上記段階(i)の解

重合されたローカストビーンガムを、水性溶液中でローカストビーンガムとともにゲルを形成することのできる 多糖類又は多糖類混合物に加える各行程段階を含む。

【0018】本発明の方法によって作られるゲル化剤組 成物は、分子量を減少させることによって解重合されて いるLBGを含む。このLBGの分子量の修飾はその得 られたゲルの融点の低下をもたらすと信じられる。いか なる与えられた場合においても要求されるLBGの解重 合の性質と度合いとは未修飾のLBGと多糖類又は多糖 類混合物とにより形成されるゲルの融点及びその多糖類 又は多糖類混合物の分子量に依存する。本発明の組成物 の中の解重合されたLBGの固有粘度は好ましくは1. Od I/gから3. Od I/gまでの範囲、より好まし くは1.3d1/gから2.3d1/gまでの範囲であ る。しかしながら、キサンタンとともに口中融解性のゲ ルを形成するようなその解重合されたLBGの固有粘度 の最も好ましい値は、Rhodigelキサンタンにつ いて約2. 1 d l / gであり、そしてKeitrolキ サンタンについては約1.5 d l / gであって、これは 用いたキサンタンの起源が、解重合されたLBGの必要 な固有粘度に影響を及ぼすことを示している。

【0019】本発明の組成物及び本発明の方法において用いることのできる多糖類は、LBG(解重合されていない)と水性溶液中でゲルを形成することのできる全ての多糖類又は多糖類混合物である。単一の多糖類(例えばキサンタン、寒天又はκーカラジーナン)を本発明において使用することができ、或いはまた多糖類の混合物を使用することもできる。

【0020】LBGと多糖類又は多糖類混合物との混合物によって形成されるゲルの融点はそのLBGの分子量を低下させることによって低下する(例えば口中融解性のゲルを形成するために)。当業者はそのLBGの分子量を、低い融点のゲルを生じ得るような組成物が形成されるように調節することは容易に可能である。

【0021】ここで用いる「解重合された」の語は、天然物質に比較して低下した分子量を有する物質を意味する。解重合された物質は多糖類の主鎖の中の結合の手を切断して分子量を除いては天然物質と実質的に化学に等しい、或る範囲内の、より短い分子鎖を作り出すことができる。この解重合された物質は分子量の或る単一の広い分布を有することができる。解重合は例えば化学的処理によるか、又は物理的処理或以上である。解重合は例えば化学的処理による種々の手段でそのポリマーの裂断を生じさせるようにして実施することができる。解重合はランダム過程又は連鎖的過程によって起こり得る。その解重合されたしBGの分子量分布(また従ってその解重合の方法)が他の多糖類とともに形成されるゲルの諸性質に影響を及ぼすことが見出されている。

【 O O 2 2 】多糖類の解重合を達成する方法は化学的加水分解、酵素反応的諸過程、超音波照射及び放射イオン

化による処理を包含する。LBGの解重合をもたらすのに使用できる標準的な化学的方法はその重合物の溶液の中で第一鉄イオン、酸素及びアスコルピン酸の、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)のようなキレー化配位剤の存在のもとでの相互作用によるヒドロキシル基の形成を含む酸化還元解重合(ORD)過程である。典型的には本発明に従えば、LBGの溶液を、硫酸の含数、アスコルビン酸及びEDTA2ナトリウム塩のの含数、アスコルビン酸及びEDTA2ナトリウム塩の含まれた試薬溶液と混合し、そして室温において撹拌する。或る時間経過した後に、加水分解反応を停止させる。にその混合物をカチオン交換樹脂で処理して第一鉄イオンを除去し、濾過し、そして例えばプロパンー2ーオールで処理してその解重合されたLBGを沈殿させる。

【0023】本発明において使用することのできるLBGの解重合の好ましい方法の1つは酵素反応的な解重合を含む。例えばLBGのポリサッカリド骨格を攻撃するパクテリア Aspergiller」 nigerllerかれたB-マンナナーゼのようなガラクトマンナナン 球は上記した標準的な化学的解重合の良好な代替物である。予想されるであろうように、酵素反応的に得られたその解重合された生成物の中の異なった分子量の化学はよって得られたものと異なる。多糖類の解重合の程度、すなわちその解重合された生成物の分子量の分布状態は時間/温度及び酵素濃度によってコントロールされ、そしてその解重合された生成物の固有粘度を測定することができる。

【〇〇24】よく知られているように、或る種の多糖類ゲルの性質は種々のカチオンをその系に加えることによって影響を受ける。例えばカラジーナン/LBGのゲルの諸性質は種々のカチオン(例えばカリウムイオン)のその系への添加によって変化する。同様に、本発明の解重合されたLBG/多糖類のゲルの性質は、例えばその多糖類がκーカラジーナンである場合には種々のカチオンを加えることによって変化する。この場合に、当業者は与えられた系に対して所望のゲルの性質を得るのに必要なカチオンの量は容易に決定することができる。

【0025】本発明のゲル化剤における解重合されたLBG及び多糖類の量は、予想されるであろうように、得られたゲルのゲル特性に影響を与える。典型的には、解重合それたLBGの多糖類に対する重量比は4:1から1:4までの範囲であることができる。種々のゲル特性と得られたゲルの口ざわりとの良好な折衷のためには2:1から1:2までの、解重合されたLBGの多糖類に対する重量比が好ましい。ゲル強度は使用した多糖類の全濃度を変化させることによって所望の水準にコントロールすることができる。

【OO26】本発明のゲル化剤組成物は広い用途を有し、そして多くの食品組成物において有利に使用することができる。このような食品の例は、食卓用ゼリー、ゲ

ル化したデザート類及びプリン、菓子、果物保存製品、サラダドレッシング及び種々の食肉製品を包含する。例えばカプセル剤、ゲル剤及び坐薬等のような製薬調剤のための投薬系にもゼラチンの代わりに本発明のゲル化剤を使用することができるであろう。食品組成物において典型的にはこのゲル化剤組成物は約0.3ないし1.3%、好ましくは約0.5%の濃度で用いられる。もちろん、所望のゲル強度、弾性等を達成するために必要な実際の濃度は本発明の組成物の中の分子量低下させた多糖類の相対的量及び未変性の多糖類の性質及び相対的量、並びにそれらの固有粘度に依存する。

[0027]

【実施例】

材料:ローカストビーンガム(LBG)はSigma社(GO753)及び英国のPFW Ltd 社(Hercogum N1; PO Box 18, 9 Wadsworth Road, Greenford, MiddlesexUB6 7JH)から入手した。【OO28】解重合したLBGの各試料は下記の操作によって作った:

- (i) 或る範囲の試薬濃度及び反応時間を用いる酸 化-還元的解重合
- (ii) β-マンナナーゼを用いる酵素反応的分解(iii) γ線照射による分解

食品級のキサンタンの試料は下記の各メーカーから入手 した:

- 1) ロンドン、SE1 7RZ、Albert Embankment 3、Westminster Tower の Kelco International Limited 社からの Keltrol
- 2) フランス国パリーLa Defence、 Cedex No 29-F-92097、Secteur Specialites Chimiques Specialites de Formulation, Rhone-Poulenc 社からの Rhodi

g e l

〇固有粘度の測定

方法

LBG及び化学的に解重合したLBGのストック溶液を蒸留水中で、分散、水和及び煮沸によって調整した。これらをガラスウールで濾過し、そして種々の濃度範囲をカパーするより稀釈されたいくつかの溶液を作るために用いた。これらの各稀釈溶液の粘度を等級「B」のU字管粘度計を用いて25℃において測定した。落下の間のデータを各稀釈度に対する還元粘度の計算のために用いたが、これは濃度に対してプロットしたときにO濃度の極限においてdI/gの値で固有粘度を算出することを許容した。若干の試料についての固有粘度をKramer法を用いて測定したが、この方法では相対粘度の対の値を濃度で除した値を濃度に対してプロットする。両

方のプロットは固有粘度について同じ値でy軸と交差しなければならない。

〇ゲルの調製

キサンタンガムのストック溶液(O. 5%)及びローカストピーンガムのストック溶液(O. 5%)を、そのヒドロコロイドを室温において蒸留水中に分散させることによって調製した。水和の後でキサンタン溶液を約1時間撹拌し、次いで Ultraturrax ホモジナイザを用いて完全に分散させた。LBG溶液も Ultraturrax を用いて分散させ、そして煮沸して完全に水和させた。

【0029】混合ゲルの調製には、キサンタン及びLBGの各ストック溶液を別々に90-95℃に加熱し、次いでそれらを所望の比率で混合して、ねじキャップ付きガラスジャー(120m I 容量)の中で100m I の試料が得られるようにした。それらの熱い溶液を完全に混合し、室温まで冷却し、そして10℃において18時間ゲル化させた。

〇ゲルの性質

ゲル特性は、大きな半球状プローブ(直径12.5mm、長さ35mm)を取付けて0.5mm/secの速度でゲルの中に35mm進入させるようにプログラムされた。Stevens LFRA テクスチャーアナライザを用いて測定した。荷重/進入度曲線をチャートレコーダの上で作り出し、そして破壊荷重、弾性限界及び剛性率(破壊荷重/弾性限界)を見出すために用いた。融点測定:

○液滴落下法:この方法はゼラチンの融点を測定するための、英国標準法(BS757:1975)に基づくものである。キサンタン及び多糖類のそれぞれ熱い溶液を混合してしまった後で、特製の試験管立ての中に45度の角度で置かれた1本の試験管の中で10℃において18時間にわたり各5mlのゲル試料を形成させた。各試験管を、次にそれらゲルの表面が垂直になるように回転させ、そしてそのゲルと管との間の角のところに200μlの量の赤色染料(四塩化炭素中の Oil Red

O)を置いた。それらゲルの試験管を含んだ試験管立てを正面ガラス張りの13ないし15℃の水槽の中に置き、そして各ゲル試料を約1℃/分の速度で加熱した。そのゲルの融点は赤色染料の液滴が試料を通して試験管の底に落下したときの温度とした。全濃度1%において作ったゲルについては液滴の落下はその試料の高い粘度によって妨害された。その融点は垂直のメニスカスが水平になったときの温度とした。

○倒置バイアル瓶法:キサンタン及びLBGのそれぞれ 熱い溶液を混合してしまった後で各1mIの試料を二重 に、それぞれ2mIのガラスねじキャップ付きバイアル 瓶の中に入れる。18時間にわたり10℃においてゲル を凝固させた。2つのバイアル瓶を次に10℃の水の入 っている試験管の中に倒置した。それらゲルの試験管を 含んだ試験管立てを正面ガラス張りの10℃の水槽の中に置き、そして約1℃/分の速度で各ゲル試料を加熱した。それらゲルの融点はゲルが溶融して下向きに流れたときの温度とした。

OCarriMed Rheometer 法:60℃に予熱しておいたレオメータのプレートの上に小容積(4.3ml)の熱い試料を置き、そしてそのコーン(直径6cm、角度4度)を所定位置にセットした。コーンとプレートとの間で試料の中心に小さなトルクを加えた。次に各試料に、0.7Hzの周波数及び0.05の一定の低い歪を用いて振動応力を加えた。このような条件のもとではそのゲル構造は加えた応力によっては乱されない。下記の各実験を行った:

a) 温度掃引:70-5℃

b) 時間掃引:5℃において30分間

c) 温度掃引:5-70℃

ストレージモジュラスG'及びロスモジュラスG"を温度(冷却及び加熱)並びに時間の関数として測定した。 各融点をG'/温度の曲線から求めたが、これはG'値が完全に溶融した試料のそれへ低下したときの温度である。

〇キサンタンについてブルックフィールド粘度試験 キサンタンについての標準的粘度試験を連邦法-21 食品及び薬品-(1988年4月1日改訂)に従って実 施した。この試験は本質的にキサンタンガムの1%KC I溶液の中の1%濃度(m/m)の溶液を調製することを含む。キサンタンガム及び塩を蒸留水に加える前に予備混合した。この混合物を2時間撹拌し、24℃において平衡化し、そしてその粘度をNo.3スピンドルを取りつけたBrookfield Viscometer LVT を用いて60rpmで測定した。次にこの同じキサンタン溶液を66℃において45-60分間平衡化し、そしてその粘度を再び測定した。この2つの温度におけるそれぞれの粘度の比を求め、そして規定されている1.02-1.45の比率と比較した。

【0030】結果

○解重合されたローカストピーンガムの固有粘度:キサンタンと解重合されたLBGとにより形成されたゲルの融点(CarriMed)及びLBGの固有粘度を、比較のためにニュートン粘度係数と一緒に表1にあげる。標準法及びKramer法を用いて計算した固有粘度は表において(1)及び(2)でそれぞれ示してある。固有粘度は解重合された物質の分子の大きさと直接関連づけられ、そして2つの方法で計算された値はよく一致している。キサンタン/LBGのゲルの融点は固有粘度の上昇とともに低下した。ロ中融解挙動は約2dl/gの固有粘度に相当した。融点の固有粘度への依存性を図1に示す。

[0031]

表1 解重合されたLBGの粘度測定

解重合条件	ニュートン 粘度係数	固有粘度	固有粘度	融点
	(mPa·s)	(d1/g)	(d1/g)	(%)
2 ×標準/3 分	5. 1	1. 9	2. 0	34. 8
2 ×標準/3 分	5. 3	1. 9	2. 0	35. 7
20 ×標準/3 分	4. 6	1.4	1.4	28. 0
20 ×標準/3 分	3. 9	1. 7	1. 7	26. 4
16 ×標準/3 分	4. 8	1.8	1.8	43. 1
16 ×標準/3 分	3. 8	1.8	1.8	31.7
標準/3 分	6. 8	2. 2	N. D.	52 . 1
.5 ×標準/30分	12. 4	3. 0	N. D.	57. 0
照合物	1190. 4	8. 7	N. D.	62. 8

註: N.D. : 測定せず

粘度のデータは解重合されたLBGについてのものである。

【0032】融点のデータは解重合されたLBGとキサンタンとにより形成されたゲルについてのものであり、その際解重合LBG:キサンタン=1:1及び多糖類全 濃度=0.5%(w/w)である。

【0033】Kelco 社のキサンタンと1:1の比率(最終濃度0.5%)で組み合わせて35.7℃の融

点を有する口中融解性のゲルが形成された、化学的に解重合されたLBGを、更にもう一つのゲルを調製するために Kelco 社のキサンタンと3:1の比率で用いた。ゲルの性質(表2参照)は天然LBGを用いて形成それたゲルにより示される挙動と異なって、過剰のLBGとともに最適のゲル強度が得られることを示している。他方において、融点は組成によってはほんの僅かしか影響を受けない。

[0034]

<u>表2</u> O. 5%の解重合 L P G / キサンタン (Ke I t r o I) のゲルの性質

組成 (LBG/キサンタン)	破壊荷重 (g)		ゲル剛性率 (g/mm)	(℃)
3:1	33. 6	12. 5	2. 7	38. 6
1:1	17. 4	17. 9	1.0	35. 7

非処理の多糖類と解重合されたLBGとを用いて混合ゲルを調製し、そしてゲルの性質及び融解挙動を観測した。一般にそれらゲルはO.25%(w/w)のそれぞれの多糖類を含むように調製された。各ゲルは1秒間当りO.5mmの速度でゲルの中に15mm侵入するようにプログラムされた12.5mmの半球状プローブを取りつけたStevensーLFRAテクスチャーアナライザを用いて試験した。そのプランジャの受けた荷重を連続的に記録した。

【0035】破壊荷重(すなわちゲルが裂断する荷重)、弾性限界(すなわちプランジャがこの点において移動した距離)及びゲル剛性率(破壊荷重を弾性限界で割り算した値)の3つの性質を観測した。ゲルの融解は口中融解性のゲル(すなわち約37℃よりも低い融点のもの)については主観検査的に、又はレオメータを用いてその「振動」モードにおいてコーン及びプレート(6cm、円錐角4度)を用いて評価した。それらゲルのG'(ストレージモジュラス)及びG"(ロスモジュラス)の測定は温度の関数として行った。融点はG'がG"よりも小さくなった温度として定義された。

例 1

LBG(60g)を蒸留水(61)の中に室温において分散させてそれにより水和させ、そして撹拌しながら約80-90℃に15-20分間加熱した。硫酸第一鉄(9.36mM)、EDTA2ナトリウム塩(4.64mM)及びアスコルビン酸(93.2mM)を含むORD試薬溶液の同体積を加え、そしてその混合物を室温において3分間撹拌した。これらのORD試薬の濃度は各表にあげてあるように2×標準値に等しい。強酸性カチ

オン交換樹脂(600g、Amberlite IR-120P、ナトリウム型)を加え、そしてその混合物を3分間撹拌した。イオン交換術樹脂を濾過して除去し、そしてそのようにして処理されたLBGはプロパンー2ーオール(361)を加えることにより沈殿したが、これを濾過し、空気乾燥して粉砕した。47.7gの解重合されたLBGが得られた。

【0036】この解重合されたLBGの1%(w/w) 水性溶液は5.05mPa・sの粘度とともに実際上ニュートン性挙動を示した。この物質の溶液(0.5w/w%)を等容積のキサンタンの溶液(0.5w/w%) と混合することによってゲルを<u>調整</u>した。このゲルを上記のように試験に供するに先立って1夜10℃において熟成した。ゲルの性質は下記のとおりであった:

破壊荷重 18.2 g 弾性限界 16.3 mm ゲル剛性率 1.12g/mm 融点 34.8 ℃

例 2

各試薬の種々の範囲の濃度及び種々の範囲の反応時間を 用いて例1の操作の変形を実施した。

【0037】乾燥粉末の γ線照射によって解重合された LBGの別の試料を調整した。 2.3及び11.1 kG yの線量を用いた。これらの物質の全ての粘度及びゲル 特性を表3に総括する。僅かだけ加水分解されたいくつ かの試料はニュートン性挙動から著しく偏倚していた が、これらについては計算した Casson 粘度を選ん だ。

[0038]

<u>表3</u> 解重合された L B G の粘度と共ゲル化性

試薬濃度 /反応時間	粘度 (mPa·s)	破壊荷重 (g)	弾性限界 (mm)	ゲル剛性率 (g/mm)	融点 (℃)
照合物ゲル	1190 *	265	34. 1	7. 8	62. 8
2×標準 /3分	5. 05	18. 2	16. 3	1. 1	34. 8
/ 3 /Л 反復	5. 06	9. 4	17. 5	0. 5	32. 6

反復	5. 61	14. 5	18. 8	0. 8	31.0
反復	5. 25	17. 4	17. 9	1.0	35. 7
標準 /3分	6. 81	70. 8	23. 4	3. 1	52. 1
0.5 ×標準 /30分	12. 4	95. 0	24. 3	3. 9	57. 0
20×標準 ** /3分	4. 58	9. 1	19. 5	0. 5	28. 0
反復	3. 91	8. 4	19. 3	0. 4	26. 4
16×標準 ** /3分	4. 77	25. 8	21.1	1. 2	43. 1
反復	3. 83	19.8	19. 3	1.0	31. 7
照射 (2.3 kGy)	259 *	191	30. 3	6. 3	61. 2
照射 (11.1 kGy)	42.3 *	128	28. 3	4. 5	61.6
ゼラチン 食卓用ゼリー	_	70. 9	20. 2	3. 5	26. 7

註:* : Casson粘度係数(残余の粘度値はニュートン性)

**: これらの配合物については11ではなくて100 m l だけの試薬溶液を用いた。

【0039】破壊荷重、弾性限界、ゲル剛性率及び融点のデータはキサンタンを用いたゲルについてのもので、その際分解LBG:キサンタン=1:1、多糖類全濃度=0.5% (w/w)である。

〇ローカストビーンガムについての酵素反応的解重合の 操作

LBGのストック溶液 [PFW 社のHercogu m、通常2%(w/w)であるが、若干の場合に5%を 用いた〕を前に記述した方法によって蒸留水中で調整し た。酵素はNOVO 社から入手した Gamanas e 1.4L であった (パッチ、CHN 0009 90-10)。このものは20℃、pH5.0において 1400kVHCU/g(粘度へミセルロース単位)の 活性を有していた。この酵素をpH4.5の20mM酢 酸緩衝液の中に稀釈し、そして上記のLBG溶液(60 ℃に保持されていた)にLBG1g当り400VHCU の濃度において加えた。適当な時間(60-120分) インキュベーションした後各試料を取り出し、そして1 5-20分間煮沸して酵素を失活させた。各試料の少量 をHPSEC分析のために取っておき、残りは3倍体積 のIPAで沈殿させることにより回収した。沈殿した解 重合された物質を濾過し、空気乾燥し、そして粉砕し た。全試料の回収が記録された。

【0040】下記の各表(表4及び5)にキサンタンの 起源及び多糖類の全濃度の、解重合されたLBG/キサンタンのゲルの性質に対する効果を示す。Keltro lはこれがゲルの比較的高い破壊荷重のために現在好ま しいキサンタン源である。

【0041】表4及び5の各ゲルに用いたLBGは次のように酵素反応的に解重合した。LBG(Hercogum、20g)の2%(w/w)溶液を60℃においてLBG1g当り400 V C H U(粘度へミセルロース単位)において β - マンナナーゼで60分間にわたり処理した。得られた解重合されたLBGは1.57 d 1/g(Huggins プロット)及び<math>1.60 d 1/g(Kramer プロット)の固有粘度を有していた。

【0042】各ゲルは次のようにして調製した:全濃度 0.5%については、両方のキサンタン(Keltrol及びRhodigel)のストック0.5%(w/w)溶液及び酵素反応的に解重合されたLBG(Hercogum)を前に「ゲルの調製」のところで記述したようにして調製した。混合ゲルの調製にはキサンタンとし、次いで必要な比率で混合して100gの試料を得し、次いで必要な比率で混合して100gの試料を得し、では20gのLBG溶液と80gのキサンタン溶液とでは20gのLBG溶液と80gのキサンタン溶液とでには20gのLBG溶液と80gのキサンタン溶液とでには20gのLBG溶液と80gのキサンタン溶液とで、全濃度1.0%については各ストック1.0%(w/w)溶液を調製し、そして以上に説明した方法に従って

操作した。

[0043]

表 4

(A) 解重合LBG (Hercogum) /キサンタン (Keltrol)

LBG%	多糖類全濃度 (w/w%)	破壊荷重 (g)	弾性限界 (mm)	ゲル剛性率 (g/mm)	融点 (℃)
20	0. 5	6. 4	20. 9	0. 31	19.6 (25)*
40	0. 5	12.5	13. 9	0. 91	28. 8
50	0. 5	14.6	14.7	1.00	31. 2 (30) *
60	0. 5	15. 4	14.7	1.05	32. 1
80	0. 5	8.7	15. 2	0. 58	33.0 (40)*
20	1.0	14. 4	14. 6	0. 98	36.5 (27)*
40	1.0	34. 4	15. 4 ·	2. 24	37. 8
50	1.0	42.0	15. 6	2. 69	38. 5 (30) *
60	1.0	42.8	14. 9	2. 88	39. 2
80	1. 0	22. 4	11.8	1.91	41.0 (45)*

表 5

(B) 解重合LBG (Hercogum) /キサンタン (Rhodigel)

LBG%	多糖類全濃度 (w/w%)	破壊荷重 (g)	弾性限界 (mm)	ゲル剛性率 (g/mm)	融点 (℃)
20	0. 5	4. 6	13. 4	0. 35	23. 6
40	0. 5	6. 5	14. 5	0. 45	27. 2
50	0. 5	7. 5	13.8	0. 54	27.4
60	0. 5	7. 3	12. 5	0. 58	28. 9
80	0. 5	4. 6	12. 3	0. 38	29. 6
20	1.0	5.8	10. 1	0. 57	35.5 (35)*
40	1.0	9.9	9. 1	1.09	36. 7
50	1.0	11.4	8. 6	1.32	37.0 (40)*
60	1.0	13. 8	9. 6	1.43	37. 0
80	1.0	8. 6	8. 4	1.03	38.3 (45)*

註:*: CarriMed より

下記表6はゲル融点に対する固有粘度の効果を示す。試料(1)及び(3)の中のLBGは表4及び5におけると同じ条件のもとで解重合されたが、一方、試料(2)の中のそれは60分間に代えて120分間にわたり解重

合された。各ゲルは表4及び5におけると同様に形成された。

[0044]

表 6

		(:	1)	(2)		(3)	-
固有粘度(Hu (dl/g)	iggins)	1. 95	1. 95	1. 35	1. 35	1. 57	1. 57
固有粘度(Ki (dl/g)	ramer)	1. 98	1. 98	1.38	1. 38	1.60	1. 60
キサンタン		Keltr.	Rhodi.	Keltr.	Rhodi.	Keltr.	Rhodi.
破壞荷重	(g)	29	14	11.7	6.9	14.6	7.5
弹性限界	(mm)	16.3	11.9	13.9	15. 1	14.7	13.8
ゲル剛性率	(g/mm)	1.8	1.2	0.9	0.5	1.0	0.5
融点	(%)	35.3	32.7	30. 3	27. 0	31. 2	27.4

註:ゲル特性及び融点のデータは解重合したLBGとキサンタンガムとから形成されたゲル(0.25%/0.25%)についてのものである。

下記表7はゲル化剤として、解重合されたLBGとドーカラジーナンとの混合物を用いて形成されたゲルの諸性質を示す。用いたカラジーナンは商標LITEX DANAGEL PIB で市販されているものであった。金属イオンの存在は当業者によく知られた態様でカラジーナン/LBGのゲルに影響を及ぼすので、この混合物にカリウムイオンを(塩化カリウムとして)加えたときの効果をも調べた。その解重合されたLBGについての

粘度のデータは表 1 に示す。それらのゲルは次のように して形成された。

【0045】カラジーナンと解重合(化学的及び酵素反応的に)されたLBGの各ストック溶液(0.5及び1w/w%)を、蒸留水中で水和させ、そして20-30分間煮沸することによって調製した。両方の成分の各熱い溶液を、所望の濃度の塩化カリウム(もし存在する場合)とともに一緒に混合した(正しい最終全濃度となるように)。各ゲルは10℃において18時間熟成させ、そして上に記述したように試験した。

[0046]

表 7

							
LBG源	LBG 濃度	カラジーナン	KC! 濃度	破壊	弹性 限界	ゲル 剛性率	融点
							(== \
	(wt-%)	(wt-%)	(₩t-%)	(g)	(mn)	(g/mm)	(3)
天然LBG	0. 25	0. 25	0	77.1	33	2. 34	31
2×標準/			ر	ナル化せる	r		
3 min 解重合							
天然LBG	0.5	0.5	0.3	806	12. 25	65. 79	66
0.5 ×標準/	0.5	0.5	0. 3	346	6	57. 67	56 -6 4
30 min解重合	0. 25	0. 25	0.3	130	5. 13	25. 53	61.4
標準/	0.5	0.5	0.3	382	6.14	59. 92	56-64
3 min 解重合							
天然LBG	0.5	0.5	0	372	20. 75	17. 93	45.3
							(50)*
0.5 ×標準/	0.5	0.5	0	40	13. 75	2. 91	36.5
30 min解重合					Ì		(45)*
標準/	0.5	0.5	0	29. 2	13.5	2. 16	34.1
3 min 解重合							(40)*
	0. 25	0. 25	0.3	117	5. 44	21. 45	60.8
2×標準/	0.5	0.5	0	17.4	10. 25	1. 70	32.6
3 min 解重合							(35)*
	0. 25	0.25	0.3	73.6	4. 69	15. 73	59.7
酵素 5/5a **	0.5	0.5	0	19. 2	10.50	1. 83	30.9
							(40) *
1		1			1	1	

註:*:CarriMed より

**: LBG(5g)の5%(w/w)溶液を、LBG1g当り400VCHUのβーマンナナーゼを用いて60℃において60分間解重合した。この試料の固有粘度は1.50dl/g(Hugginsプロット)であった。

【0047】以下にあげる例3ないし8において、キサンタン(Kelco International Limited からの)と、及び酵素反応的に解重合した、24℃において1%溶液の粘度が4.4mPa・sであるLBGとよりなるゲル化剤組成物を用いて多数の食品生成物を作った。

例 3

〇水性ゼリー

- 1)必要量の半分の量の水を秤り取った。
- 2) パドルで撹拌しながらキサンタンガムをゆっくりと加えた。

水 砂糖 グルコースシロップ 解重合したLBG キサンタンガム

- 3) 改質 L B G を残りの水の中でパドルで撹拌しながら 水和させた。
- 4) 両方の分散液を約15分間撹拌し、次いでほぼ完全に水和するまで約2時間静置した、
- 5) 両方の分散液を一緒に混合し、その重量を記録し、 そしてこの混合物を手で撹拌しながら90℃に加熱し た
- 6) この混合物を再び秤量し、そして失われた量の水を 加えた。
- 7) 砂糖、グルコースシロップ、香料及び着色料を加えた。
- 8) この混合物を3つの部分に分け、そしてクエン酸で それぞれpH4、4.5及び5に酸性化した。
- 9) それら生成物を管の中へ流し込んで蓋をし、冷蔵庫へ入れる前に少し冷却した。

【OO48】下記の配合(a)及び(b)を用いた。

(a)		(b)	
82. 54	%	82. 54	%
9. 6	%	9.6	%
6. 5	%	6. 5	%
0. 5	%	0. 6	%
0. 5	%	0. 4	%

パイナップル香料

着色料

各配合を20%クエン酸でpH4、4.5及び5の3つの異なったpH水準に酸性化した。

【0049】出発点として、解重合されたLBG及びキサンタンガムのそれぞれをゼラチンの代わりに各5%使用した。これらのゼリーはロ中でガム様口ざわりを有することが見出されたがこれはLBGよりはキサンタンに帰せられるものであった。従って第二の試みとして、キサンタンに対するLBGの割合をLBG0.6%とキサンタン0.4%とに代えた。この比率の変更はゲル強度を重大には変化しないけれども融解したときに、より粘性の低い、従ってガム様の性質が少なくなった生成物をもたらすのではないかと考えられた。

例 4

Oミルクゼリー

- 1)必要量の半分の量の水の中で解重合 L B G をパドルで撹拌しながら水和させた。
- 2) キサンタンガムを残りの水の中で水和させた。
- 3) 両方の分散液を約2時間静置した、
- 4)次にそれらを一緒に混合し、そしてこの混合物を約80℃に加熱した。
- 5) 砂糖、スキムミルク粉末及び着色料を予備混合し、 そして上記の水和したLBG及びキサンタンに加えた。
- 6) 香料を加え、そしてこの混合物を管の中へ流し込ん だ。
- 7) それらゲルを冷蔵庫で冷却する前に室温で少し冷却した。

【0050】下記の配合を用いた:

水

78.51 %

澱粉ペースト
水
純HPC(澱粉)
ビネガ
塩
砂糖
マスタード粉末
ソルビン酸カリウム
キサンタンガム
解重合したLBG

<u>ドレッシング</u>

澱粉ペースト

卵(3%の塩とともに)

これらの生成物は風味と口当りにおいて、充分にまろやかな風味とともに非常に好適で、またわずかにクリーミーな口当たりとともに口中に広がることが見出された。

例 6

〇ワインガム

1) パドルで撹拌しながらキサンタンガムを110gの水の中に分散させ、そして約2時間静置した。

- 0.3 % 0.3 % 0.06 % 0.06 %
- 0.06 % 0.06 % スキムミルク粉末

いちご香料 0.1 % 着色料 0.15 % 解重合したLBG 0.5 % キサンタンガム 0.5 % 砂糖 12.0 %

このミルクゼリー生成物はゼラチン含有のものよりも濃厚であり、また良好な口ざわりを有していた。

8.24 %

例 5

Oサラダドレッシング

- 1)必要量の半分の量の水の中でパドルで撹拌しながらキサンタンガムを水和させ、次いで約2時間静置した。
- 2) LBGを残りの水の中に撹拌しながら投入し、そしてこれを次に同じ時間静置させた。
- 3) これら両方を混合し、その他の乾燥成分及びビネガを加えた。
- 4) この混合物と鍋との重量を記録した。
- 5)この混合物を撹拌しながら90℃に加熱した。
- 6) これを次に20℃以下に冷却し、そして再び秤量した。
- 7) 失われた水分を算出し、そしてこの量の水を撹拌しながらその混合物に戻した。
- 8) その澱粉ペーストに卵黄をゆっくりと加え、そして この混合物をSilverson 高剪断ミキサで乳化 させた。
- 9) このドレッシングは4℃で貯蔵した。

【0051】下記の配合(a)及び(b)を用いた。

	(b)		
%	81.5	%	
%	4. 6	%	
%	3. 1	%	
%	1. 35	%	
%	3. 2	%	
%	0. 1	%	
%	0. 1	%	
%	0. 5	%	
%	0. 5	%	
%	94. 95	%	
	% % % % %	% 81. 5 % 4. 6 % 3. 1 % 1. 35 % 3. 2 % 0. 1 % 0. 5 % 0. 5	% 81.5 % 4.6 % % 3.1 % % 1.35 % % 0.1 % % 0.1 % % 0.5 %

5.05 %

2) LBGを撹拌しながら56.6gの水の中に分散させ、そして同じ長さの時間にわたり静置させた。

5.05 %

- 3)両方の分散液を混合し、そして60℃に加熱した。
- 4) 残りの水に砂糖と液状グルコースとを加え、そしてこれを116℃に加熱し、次いで82.5℃に冷却した。
- 5) 前記のキサンタン/LBGの溶液をゆっくりと撹拌

しながらこのシロップに加えた。

- 6) 次に着色料及び香料を加えた。
- 7) このパッチを76-77℃の水槽の中に20分間保 ち、そして浮き滓層を除去した。
- 8) この、今や固型分68%の混合物を澱粉モールドの中に入れて3時間静置した。
- 9) 次にこれらをカルミックオーブンの中で3日間焼いた。
- 10) それらの試料を取りのけて評価するに先立ち、8時間静置した。

【0052】下記の配合を用いた:

A. 水		166. 6	g
解重合したLBG	1.7	g	
キサンタンガム	1.7	g	
B. 砂糖		270. 0	g
グルコースシロップ(42DE)	345. 0	g	
水 ·	75. 0	g	
クエン酸	4. 5	g	
着色料	1.5	m l	
香料	1.5	m l	

この生成物は好適であってワインガムよりもよりパステルに近似している。

例 7

Oチョコレートムース

- 1) キサンタンとLBGとをパドルで撹拌しながら水の 2つの部分の中で別々に分散させ、そして2時間静置した。
- 2)次にこの2つを一緒に混合して60℃に加熱した。
- 3) ココア、砂糖及びスキムミルク粉末を乾燥混合し、 そしてキサンタン、LBG及び水の熱い混合物に加え た。
- 4) 脂肪を55-60℃に加熱して上記の混合物に加えた。
- 5) この混合物の或る固定容積の重量を記録した。
- 6) これを次にHoberts+サに移して高速度で1分間混合した。
- 7) バニリンを加え、そしてこのパッチを更に泡立たせ、各試料を2分間間隔で取り出した。全ての試料のオバーランの値をそれぞれ或る固定容積を秤量して下記の式により求めた:

オパーラン%= (混合物重量-生成物重量) /混合物重量

8) 各混合時間に対応する生成物の試料をいくつかの容器の中へ流し込み、そしてこれを覆って冷蔵庫に入れるに先立って僅かに冷却した。

【0053】下配の配合を用いた:

キサンタンガム	0. 50	%	
解重合したLBG	0. 50	%	
ココア粉末	4. 08	%	
砂糖	15. 40	%	

スキムミロク粉末	2. 60	%
水	50. 30	%
乳化したショートニング	26. 50	%
パニリン	0.12	%

この生成物は良好な融解特性とともに口中に滑らかでクリーミーであった。

例 8

〇低脂肪スプレッド

- 1) キサンタンとLBGとを塩とともに乾燥混合した。 この混合物を次にパドル混合しながらゆっくりと水に加 えた。
- 2) 約15分間混合した後、この水性相を撹拌しながら 80℃に加熱し、次いで50℃に冷却した。
- 3) 着色料及び水性相香料を加えた。
- 4) 脂肪を秤量して別の容器の中に取った。この脂肪の 1部を取り出してその中に乳化剤を溶解させ、次いでこれを残りの脂肪の中に戻した。
- 5) 脂肪相を50℃に加熱し、そして油溶性香料をこれに加えた。
- 6)水性相をほぼ1 I / m i n の速度で高剪断ミキサで 撹拌しながらその脂肪の中へ送り込んだ。この高剪断ミ キサを最初1500 r p m で、次いで5分間隔で180 0、2000、2250及び2400 r p m に上昇させた。その最終速度を全ての水性相が加えられてしまうまで維持した。
- 7) このエマルジョンを次にSchroeder Kombinatorパイロットプラントを通してポンプ給送した。最初、その生成物を表面掻取り熱交換機の中で冷却した。次にこれを作業装置に送り込んで捕集した。最適の生成物を得るために変化させた条件は下記の通りであった:

〇製造速度、

〇冷却装置中のスクレーパ速度

〇作業装置速度

〇表面掻取り冷却器からの出口温度 下記の配合を用いた。

【0054】水性相

水	58. 74	%
塩	0. 6	%
解重合LBG	0. 3	%
キサンタンガム	0. 3	%
香料	0. 02	%
着色料	0. 04	%
脂肪相		
脂肪	39. 365	%
Dimodan OT (蒸留した	0. 6	%
モノグリセリド)		

香料 0.035 %

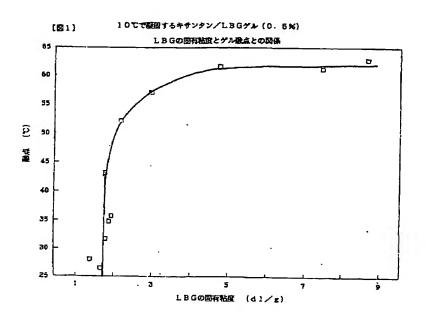
このスプレッドは途切れがなく、そして外観、口当り及び融解特性において好適であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】キサンタン/LBGのゲルにおける、LBGの

固有粘度に対する混合物溶融温度の依存性を示すグラフ である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 ウイリアム・マイカル・マース イギリス国、ウエスト・サックセス・アー ル・エイチ12・2 ビー・ワイ、ホースハ ム、ニューランズツ・ロード、8 (72)発明者 ジューデイ・アン・ホワイト イギリス国、サリー・エス・エム・7・3 ジェイ・ジェイ、バンステード、ウッドマンスターニ、チップステード・ウェイ、71

(72) 発明者 アイアン・カニンガム・ムッター・デアー イギリス国、サリー・ジイー・ユー・1・ 4 デー・エフ、グイルドフオード、ヨー ク・ロード、40